

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

DERWENT-ACC-NO: 1977-69519Y

DERWENT-WEEK: 197739

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Separator for use in storage battery - comprises fibre sheet of synthetic resin fibrils and hydrophilic fibres

PRIORITY-DATA: 1976JP-0013272 (February 12, 1976)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 52097131 A	August 15, 1977	N/A	000	N/A
JP 84044750 B	October 31, 1984	N/A	000	N/A

INT-CL (IPC): H01M002/14; H01M008/02

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 52097131A

BASIC-ABSTRACT: The separator comprises a fibre sheet consisting of synthetic

resin fibrils, having an average dia. $<10 \mu$ and a surface area $0.4 \text{ m}^2/\text{g}$ and hydrophilic fibres. The ratio L/D is ≥ 10 , L is the fibril length and D is the fibril dia. The sheet has high mechanical strength and improved ion transmittance.

In an example, polypropylene fibrils of surface area $10 \text{ m}^2/\text{g}$, average dia. about 5μ and with L/D about 20, were dispersed in water with phenol-formaldehyde fibres of length 0.5 to 5 mm.

⑨日本国特許庁

⑪特許出願公開

公開特許公報

昭52-97131

⑩Int. Cl²:
H 01 M 2/14

識別記号

⑫日本分類
57 E 2

厅内整理番号
7624-51

⑬公開 昭和52年(1977)8月15日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭電池用隔膜

⑮特願 昭51-13272
⑯出願 昭51(1976)2月12日
⑰発明者 浅野昌也
大津市園山2-10

⑱発明者 中山克郎

大津市別保2-4-20

⑲出願人 東レ株式会社
東京都中央区日本橋室町2丁目
2番地

明細書

1. 発明の名称 電池用隔膜

2. 特許請求の範囲

平均直径 $\leq 10 \mu$, 比表面積 $\geq 0.4 \text{ m}^2/\text{g}$, $L/D \geq 10$ (L: フィブリル長さ, D: 直径) を有する合成高分子フィブリル微細繊維と親水性の繊維材料を相互に絡合させ, 一部接着させたシート状の層を含むことを特徴とする電池用隔膜。

3. 発明の詳細を説明

本発明は, 電池用電解質隔膜に関するものであり, さらに詳細には燃料電池における電解質マトリックスとしての新規なかつ改良された隔膜に関するものである。

本発明の目的は, イオン透過性, ガス不透過性で, 耐薬品性がすぐれた, 薄くて均一かつ強じんな, しかも量産化に適した電解質隔膜を提供することにある。従来アルカリ電解液に対しては石綿繊維やガラス繊維が, またアルカリ性および酸性の電解液に対して, セラミックの粉末および粘土や, 熱硬化性あるいは熱可塑性の合成樹脂の粉末

や繊維, およびイオン交換樹脂粉末等が, 結着剤として耐薬品性のすぐれた熱可塑性の樹脂粉末, 例えばポリオレフインやフッ素樹脂などで結着されたシート状物が電解質隔膜として使用されてきた。しかしながらこれらの結着剤として提案された樹脂の欠点は, それらが疎水的であり, 従つて結着剤の添加量を著しく制限しなければならないことである。多くの場合結着剤の添加量を15重量%以下に減らせば, 電解液の保持性は良好であるが, 隔膜としての機械的強度が不足するという結果を生じる。また結着剤の添加量を15重量%以上に増すことにより, 強度の高い電解質隔膜が得られても, その時は電解液保持性の低下, 即ちイオン透過性の低下をもたらすことがわかつた。

本発明の目的は, これらの問題を解決し, 比較的少量の結着剤を用いて, しかも強度の大きいシート状物を与えることにより, 良好なイオン透過性とガス不透過性とを有しつつ耐久性のすぐれた薄層状電解質隔膜を提供することにある。さらに他の目的は, このような機能を備えた低コストか

つ量産化に適する電解質隔膜を与えることにある。

本発明のこれらの目的は、直径 $\leq 10\mu$ 、比表面積 $\geq 0.4\text{m}^2/\text{g}$ 、 $L/D \geq 10$ (L : フイブリル長さ、 D : 直径) を有する合成重合体 フイブリル 微細纖維と親水性の纖維材料を相互に絡合させ、一部接着させたシート状の層を含む電解質隔膜により達成される。ここで親水性纖維材料とは、アルカリ性や酸性の電解液に対して濡れ性を備えた有機または無機の纖維状材料を意味しており、これらの薬品に対して侵されないことが必要である。例えばアルカリ性の電解液に対しては、石綿纖維やガラス纖維、また酸性の電解液に対しては、フエノール纖維のような熱硬化性の有機纖維、酸性およびアルカリ性の電解液に対しては、酸化ジルコニウムや五酸化タンタルのようなセラミック纖維、親水性を有する芳香族ポリアミドイミドや芳香族ポリスルホンのような耐熱性纖維等が含まれる。本発明に適する合成重合体のフイブリル状微細纖維は、平均直径 $\leq 10\mu$ 、比表面積 $\geq 0.4\text{m}^2/\text{g}$ ただし好ましくは $\geq 1.0\text{m}^2/\text{g}$ 、 $L/D \geq 10$ の範囲に入る

ものである。フイブリル状微細纖維の形状がこれより大きくなるか、または微細な場合でも $L/D < 10$ と粒子状に近づくと、フイブリルと親水性の纖維材料との絡合性が低下する結果、樹脂粉末を接着剤として用いた場合と同様の欠点を生じ、本発明の目的を達成することが困難になる。

フイブリル状微細纖維を形成する合成重合体は前記の形状的な条件を満足し、かつその時の電池構成条件、とくに電解質の選定に関連する耐薬品性を備えたものであれば何でもよいが、本発明の目的に合致する特に好ましいものとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1、ポリ-3-メチルブテンなどのポリオレフィン類、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニルなどのビニル重合体、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデンなどのビニリデン重合体があげられる。またこれら単独重合体組成の他に、加工性能および製品性能の改良を目的として、これら重合体の単量体成分相互あるいは他種の単量体成分との間にランダム共重合、ブロック共重合、

グラフト共重合などを行なつて得られる各種共重合体を用いることも可能である。

本発明に用いられる合成フイブリル微細纖維の特に好ましい例としていわゆる合成バルブ状物と称されるものをあげることができる。この合成バルブ状物はそれ自体単純な纖維状の構造をとる場合もあるが、一般には単純なものでなく、例えば分岐構造のごとく多数の微細なフイブリル構造の集合として成立していることが多い。このように複雑な形状を有するバルブそれ自体の形態を規定することは困難であるが、本発明の目的を達成するためには、合成バルブ状物を構成している微細フイブリルは平均直径 $\leq 10\mu$ 、 $L/D \geq 10$ のものであることを必要とする。このような微細フイブリル状の合成バルブを製造する方法には種々のものがある。例えばフラッショニ紡糸、エマルジョンフラッショニ紡糸、溶液剪断法、スプリットファイバー法、ダイレクトファブリケーション法、溶液紡糸法、湿式紡糸法などの方法によりバルブの原料になる長、短纖維状物あるいは直接バルブ状物

を得ることができる。これらの纖維状物はさらに必要に応じて延伸され、適当な長さに切断された後叩解機にかけられてバルブ状物になる。得られたバルブ状物は水あるいは有機溶剤中に分散せられ、親水性の纖維材料と混合されて、抄紙の工程に移される。経済性、安全性の点から水中に分散させた系での湿式抄紙法が有利である。

先に述べた合成バルブを与える種々の方法の中で特に好ましいものとしてエマルジョンフラッショニ紡糸法をあげることができる。この紡糸法は合成重合体とその溶媒を界面活性剤の存在下にその非溶媒(好ましくは水)と混合し、かきませ、昇温して生成するエマルジョンを高温高圧下に口金を通して噴出させることにより微細纖維状物を得る方法である。用いられる重合体としてはポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン類があり、水相(非溶媒相)には多くの場合ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸などの親水性重合体が添加される。このようにして得られるバルブ状物は内部および表面近

傍に親水性重合体や界面活性剤を含み、少なくとも部分的に親水化されているため、後の工程におけるバルブ状物の水中分散が容易に進められ、さらには最終生成品である電解質隔膜の電解液保持性を向上させる。また親水性重合体をブレンドした重合体組成物を溶液とし、これを湿式紡糸して繊維を製造したり、組成物をそのまま溶融押出したものを使用することもできる。前者の例としてアクリロニトリルをグラフトしたポリビニルアルコールをポリアクリロニトリルとともにジメチルスルホキサイドに溶解して紡糸する方法が、また後者の例としてポリエチレンをプロック重合したポリプロピレンにポリビニルアルコールをブレンドしてフィルム状に押し出し、延伸、開織する方法がそれぞれあげられる。

このような方法にしたがつて得られたフィブリル状微細繊維を水中または有機溶剤中に分散させた分散液に、所定量の親水性繊維材料を添加して十分混合する。しかる後公知の湿式抄紙法にしたがつて紙様の組織をもつた薄層シート状物に成型

する。ここで本発明の目的を達成するために必要とされる合成重合体微細フィブリルの量は3~30重量%であり、特に5~15重量%の範囲が好ましい。

上記のような製法にしたがつて得られた合成重合体フィブリル状微細繊維と親水性繊維材料を相互に絡合したシートは、合成重合体微細フィブリルの融点付近での適当な加熱圧着を施すことにより、微細フィブリルと親水性繊維材料の結着がより強固になり、その結果シート状物の機械的強度を向上させる効果がある。加熱圧着の方法のもつとも簡単なものは平板加熱プレスであり、上記微細複合繊維から成るシートを、あるいは必要に応じて他のシート状物とを重ね合わせて2枚の金属板の間にはさみ、通常油圧で駆動される加熱された金属ブロックによつて熱と圧力を加える。また加熱され相互に圧着された少なくとも1対のローラーの間に上記シート状物を、あるいは必要に応じて他のシート状物とを重ね合わせた状態で供給して通過させ、連続的に熱と圧力を加える方法を

とれば本発明の目的の1つである均一な製品の量産化の効果がより顕著になる。この連続プロセスに適した装置として、紙状物の光沢付与加工に利用されているカレンダー設備を使用できる。カレンダーにおけるニップの数は1個でも本発明の目的は達せられるが、3本ロール・4本ロール・2組以上の2本ロールなど複数個のニップを有する設備を使用すると圧着がより強固に、より均一なものになる。ここで加熱圧着されるべきシートは、上記の重合体微細フィブリルと親水性の繊維材料が相互に絡合したシート単独、あるいは必要に応じて他のシート状物、例えばイオン半透過程性のポリビニルアルコール膜、セルローズ膜および親水基を有する芳香族ポリアミドイミド膜、さらにはイオン透過程性のイオン交換膜等と重ね合わせたものであつてもよい。また重ね合わすべきシート状物としては、電解質隔膜のフレームを形成するべく適当な大きさに切断した合成重合体シートやフィルム、例えばポリ-4-フッ化エチレン、4フッ化エチレンと6フッ化プロピレンの共重合体、

ポリエステル、ポリプロピレン、エチレンとプロピレンの共重合体等から成るシートやフィルムであつてもよい。

以上例示した方法に従つて製造された合成重合体フィブリル状微細繊維と親水性繊維が相互に絡合し、一部結着したシート状物を含む電解質隔膜は、合成重合体フィブリル状微細繊維と親水性繊維の均一分散と相互の強固な絡み合いが達成されているために、親水性粒子と結着剤の粉末を混合結着したシートおよび親水性繊維材料を粉末状結着剤で結着したシートに比べて、少量の結着剤（合成重合体微細フィブリル）を用いて、強度が大きくかつ電解液保持性の良好なシート状物を与えることができ、その結果良好なイオン伝導性およびガス不透過程性を有し、かつ耐久性のすぐれた電解質隔膜が得られる。また本発明の対象は合成重合体微細フィブリルと親水性材料の絡み合いをベースとする紙状構造にあるから、薄層化が容易であり、しかも少量の結着剤（合成重合体微細フィブリル）で強度を高いレベルに保持できる。さ

らに本発明の電解質隔膜の製造は先に例示した合成重合体エマルジョンのフラッシュ紡糸と公知の湿式抄紙法との組み合わせにみられるとおり、従来の隔膜製造法に比べてきわめて高能率かつ容易に大型化できる簡単な製造プロセスにより与えられる。

本発明の電解質隔膜は気体状の燃料および酸化剤により作動する燃料電池の電解質マトリックスとして有効に利用できることはいうまでもないが、その他の電池システム、例えばヒドラジン空気系やメタノール空気系などの液体燃料電池の隔膜、亜鉛-空気系やアルカリ金属-ハロゲン系電池の隔膜、さらには鉛蓄電池やニッケルカドミウムアルカリ電池の隔膜として用いるときも同様の効果をあげることができる。

以下実施例について本発明の内容を説明する。

実施例 1

市販のプロピレン粉末 80 g、ポリビニルアルコール粉末 2.4 g、界面活性剤としてステレン-メチルメタクリレート-ラウリルメタクリレート

を、微細フィブリル：フェノール・ホルムアルデヒド繊維の重量比が 10:90 になるように添加し、よく混合する。この糸を公知の湿式抄紙法にしたがつて抄紙し、得られたシート状物を、平滑な表面を持つ 2 個の金属プロックの間にさみ、加熱プレス装置によつて 170 ℃、60 kg/cm² の条件で 20 分間圧着し、次いで金属プロックにはさんだ状態で冷却プレスによつて常温まで冷却したのちシート状物をとり出して、厚さ 0.25 mm の電解質隔膜を得た。この電解質隔膜を 85% リン酸溶液に一夜夜浸セキして、電解液保持量および膜抵抗率を測定した。電解液保持量は 2.1 g/cm²、膜抵抗率は 1.00 Ω·cm² で電解質マトリックスとして良好な性能を示した。この電解質マトリックスを、公知の白金付活性炭とフッ素樹脂からなる 2 枚の電極ではさみ、それを両側から溝を設けた樹脂含浸したグラファイト板で圧着することによりマトリックス型燃料電池を組み立て、燃料として水素ガスを、酸化剤として空気を供給し、125 ℃の温度で作動させた。回路電圧は 0.80 V、電池電圧 0.5 V での電

-無水マレイン酸共重合体（モル比 30:15:5:50）のナトリウム塩 4 g、および 2,6-ジ-テ-ブチル-4-メチルフェノール 0.5 g を塩化メチレン 1.15 g および水 1.85 g の混合物に添加し、これを 5 ℃ のオートクレーブに仕込む。かきまぜながらスチームで加熱し、140 ℃ に達した後くこの温度に保持する。仕込みから 2.5 分後に 1.6 mmφ のノズルを通して自生圧 17 kg/cm² で吐出した。吐出された重合体は塊状不連続の纖維集合物となり、この纖維状物（含水率 90%）100 g を水 6 L とともにリファイナーに仕込み、叩解・離解することによつて水中分散性のすぐれたフィブリル状微細纖維が得られた。 BET 法により測定した微細纖維の表面積は 10 m²/g であつた。顕微鏡観察により、フィブリル状纖維の平均直径は約 5 μ, L/g は少なくとも 20 程度であることが確かめられた。

このフィブリル状微細纖維を水中に分散させ、この分散系にあらかじめ調整した直径 4~7 μ, 長さ 0.5~5 mm のフェノール・ホルムアルデヒド繊

維密度は 85 mA/cm² で、50 mA/cm² の長時間作動においても、電池電圧は 0.60 V で電池性能の低下は認められなかつた。また空気室から排出される空気中の水素量、水素室から排出された水素中の酸素量および窒素量をガスクロマトグラフで検出することを試みたところ、それぞれ検出されず、クロスリーケッジが起つていなかことを確認した。

実施例 2

実施例 1 によつて製造したフィブリル状微細纖維を水中に分散させ、この分散系に直径 2~10 μ, 長さ 10~20 mm の石綿纖維を、石綿纖維：微細フィブリルの重量比が 90:10 になるように添加し、ミキサーによつてよく混合した後、公知の湿式抄紙法にしたがつて抄紙し、得られたシート状物を、実施例 1 に示した装置を用いて加熱圧着させ、厚み 0.3 mm の電解質隔膜を得た。この電解質隔膜を 25% カセイカリ溶液に一夜夜浸セキした後の電解液保持量と膜抵抗率はそれぞれ 9.1 g/cm²、0.85 Ω·cm² で電解質マトリックスとして良好な性能を示した。

実施例 3

実施例 1 によつて製造したファイブリル状微細纖維を水中に分散させ、この分散系に直径 3~6 μ 、長さ 0.5~3 mm の酸化ジルコニウムから成るセラミック纖維を、セラミック纖維を、セラミック纖維：微細ファイブリルの重量比が 90:10 になるように添加し、ミキサーによつてよく混合した後、公知の湿式抄紙法にしたがつて抄紙し、得られたシート状物を実施例 1 に示した装置を用いて加熱圧着させ、厚み 0.13 mm の電解質隔膜を得た。この電解質隔膜を 85% リン酸溶液に浸せきした後の電解液保持量と膜抵抗率は、それぞれ 2.0 g/cm^2 、 $1.3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ で電解質マトリックスとして良好な性能を示した。

比較例 1

市販のポリプロピレン粉末とあらかじめ調整した直径 4~7 μ 、長さ 0.5~5 mm のフェノール・ホルムアルデヒド纖維を、ポリプロピレン粉末：フェノール・ホルムアルデヒド纖維を重量比がそれぞれ 10:90、20:80 および 30:70 になるように

市販のポリフッ化ビニリデン粉末 5 g を 50 g の N, N-ジメチルアセトアミド中に添加し、加温して溶解させる。このポリフッ化ビニリデン溶液を、500 g のグリセリンを入れた高度に攪拌しているミキサー中に、2 mm のノズルをとおして注ぎ込む。このような操作によつて得られたポリフッ化ビニリデンの微細ファイブリルをろ過、水洗後、水浴中に移すことにより、水中分散性のすぐれたファイブリル状微細纖維が得られた。B E T 法により測定した微細纖維の表面積は $4 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、顕微鏡観察により、ファイブリル状纖維の平均直径は約 10 μ 、I/D は少なくとも 20 程度であることが確かめられた。

このファイブリル状微細纖維を水中に分散させ、この分散系に実施例 1 で記載したフェノール・ホルムアルデヒド纖維を、微細ファイブリル：フェノール・ホルムアルデヒド纖維の重量比が 10:90 になるように添加し、よく混合する。この系を公知の湿式抄紙法にしたがつて抄紙し、得られたシート状物を、実施例 1 と同様の装置によつて加熱

調整し、界面活性剤を含む水性分散液中に添加しよく混合する。それらを平滑なろ過板を有する吸引ろ過装置上でシート化し、しかる後実施例 1 で述べたと同様に加熱圧着し、厚み 0.25 mm の電解質隔膜を得た。ポリプロピレン粉末 10 重量% を含む電解質隔膜は、85% リン酸浸せき時に形状を保持できなくなり、フェノール・ホルムアルデヒド纖維集合体がほぐれてきた。ポリプロピレン粉末 20 重量% および 30 重量% を含む電解質隔膜の 85% リン酸浸せき後の電解液保持量はそれぞれ 1.4 g/cm^2 、 1.0 g/cm^2 で実施例 1 に記載した合成重合体微細から成る電解質隔膜に比べて電解液保持性は劣る。次にポリプロピレン粉末 20 重量% を含む電解質隔膜に 85% リン酸を含浸して、実施例 1 と同様の水素-空気系マトリックス型燃料電池を作動させたところ、回路電圧は 0.70 V、電池電圧 0.5 V での電流密度は 17 mA/cm^2 であり、実施例 1 に記載した電解質マトリックスに比べて性能は劣ることが示された。

実施例 4

圧着させ、厚み 0.25 mm の電解質隔膜を得た。この電解質隔膜を 85% リン酸溶液に浸せきした後の電解液保持量と膜抵抗率はそれぞれ 2.3 g/cm^2 、 $0.98 \Omega \cdot \text{cm}^2$ で電解質マトリックスとして良好な性能を示した。次に 85% リン酸を含浸したこのマトリックスを用いて、実施例 1 に記載した水素-空気系の燃料電池を作動させたところ、回路電圧は 0.78 V、電池電圧 0.5 V での電流密度は 84 mA/cm^2 であった。50 mA/cm² の電流密度で長期にわたつて作動させたところ、電池電圧は 0.58 V を示し、性能低下は認められなかつた。

特許出願人 東レ株式会社